

## アムール川からオホーツク海への鉄供給のインパクト

2003.2.25 中塚 武

背景 - 北部北太平洋における生物生産の制限因子としての「鉄」とオホーツク海の役割

北太平洋、特に北部北太平洋とその縁辺海は、栄養塩に富んだ深層水の大循環の終着点であることから、世界でも最も生産性の高い海域の1つである（[1]-Fig.4）が、同時に、南大洋や東部赤道太平洋と並んで、（夏季にも）表層で栄養塩が残ってしまう（High Nutrient Low Chlorophyll: HNLC）海域であるという性質を、持っている（[1]-Fig.3）。しかし、オホーツク海は、当海域の中にあっても、北部北太平洋やベーリング海とは異なり、1) 表層の栄養塩は夏季に完全に消費され、2) 生物生産量は更に高い、という特徴を持つ。近年、HNLC 海域の生物生産は、微量栄養塩としての「鉄」によって律速されていることが明らかになって来ており、オホーツク海における高い生産力と「非」HNLC 海域としての特徴は、その反対に、「十分な鉄の供給」によって、もたらされている可能性が高くなってきた。オホーツク海の表層に大量の鉄を供給するプロセスとしては、1) 隣接する北東アジア起源のエアロゾルの大気からの落下（[1]-Fig.1、[2]-Fig.1）2) 河川、特にアムール川からの溶存鉄の供給、の2つの可能性があり、共に、オホーツク海への、鉄の主要な供給メカニズムとして機能していると考えられる。

試みに、オホーツク海への鉄の供給量を概算してみると、1) 大気からは、約  $2 \times 10^{10} \text{ g/yr}$ （単位面積あたりのエアロゾル鉄の落下量を  $10 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ （[2]-Fig.1）オホーツク海の総面積を  $200 \text{ 万 km}^2$  として計算）2) 河川からも、約  $2 \times 10^{10} \text{ g/yr}$ （総河川流入量をアムール川の流量  $300 \text{ km}^3/\text{yr}$  の2倍とし、河川水中の溶存鉄濃度をレナ川とほぼ同じ  $500 \text{ nM}$ （[3]-Table 3）として計算）と推定できる。単位面積当りのこれらの値は、共に外洋における値よりも遥かに高く、一方、オホーツク海の生物生産を賄うのに必要な鉄の量、約  $0.5 \times 10^{10} \text{ g/yr}$ （単位面積あたりの生産[輸出生産]量を  $100 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$ （[1]-Fig.7）作られる有機物の Fe/C 比を  $5 \mu\text{mol/mol}$ （[1]-Fig.9）として概算）よりも、十分に多い。実際には、海洋表層では、鉄は大気や河川から供給されるだけでなく、鉛直混合や水平拡散によって、窒素・リンなどと同様に、深層水や陸棚域からも供給される（[1]-Fig.15）ので、（後述するような水中での複雑な鉄の除去プロセスを無視すれば）オホーツク海では、現在、鉄は供給過剰であり、むしろ水塊の交換によって、北部北太平洋に鉄を輸出できる状態にある」と言えるかも知れない。

このように、オホーツク海や北部北太平洋の生物生産が、陸からの鉄の供給によって支配されているならば、「その輸送媒体であるエアロゾルや河川水の量と質が、近い将来、どのように変化するか」ということは、単に陸上の大気・河川の環境問題としてだけでなく、

海洋の水産資源やグローバルな炭素循環にとっても、極めて重要な意味を持つ。北東アジア域では、古くから中国、近代にはロシア・ソ連の手で、森林伐採などの大規模な環境改変が行われてきた。例えば、森林伐採は、砂漠化等を経て土壌粒子のエアロゾル化を促進すると考えられるが、一方で、河川に流出する溶存鉄の量を激減させる（[3]-Table 3、揚子江の場合等）ことも知られている。特に近年、ソ連の崩壊、中国の市場経済化等に伴って、新たな森林伐採、森林火災、農地拡大などが、オホーツク海周辺、特にアムール川流域で加速度的に進行しており、「こうした人間活動が、今後どのように、鉄などの栄養塩類のオホーツク海・北部北太平洋への供給量を変え、生物生産を左右するか」ということは、極めて重要な検討課題である。

ここでは、そうした研究プロジェクトの前提として、「河川から供給された鉄が、海洋中でどのように輸送、或いは除去され、生物生産に利用され得るか、或いはされ得ないか」と言う基本的メカニズムをレビューする。その上で、アムール川～オホーツク海～北太平洋というシステムにおいて、鉄がどのように循環し、生物生産に貢献しているか、を解明するための個別の研究課題を提案する。近年、エアロゾルと外洋の鉄の関係については、広く注目を集めているが、河川水中の鉄が海洋の生物生産に与える影響については、沿岸域の狭い範囲を除くと、ほとんど研究されていない。オホーツク海では、後述するような海洋物理学的特性により、アムール川起源の物質が、オホーツク海南部（更に北太平洋）の広い範囲に、輸送されている可能性があるので、極めて興味深い研究フィールドであると言える。

#### 海水中における鉄の分布と規定要因 - 何故、鉄が生物生産を律速してしまうのか？

鉄は、生体中で様々な酵素の活性中心に位置する必須の元素であるが、容易に想像できるように生物体に大量に必要な元素ではない。一方で鉄は、地殻の中で、酸素・珪素・アルミニウムに次いで多い主要元素である。このようにありふれた元素が、何故、海洋表層での生物生産の際には、不足してしまうのかといえ、それは、海水中での鉄の安定な存在形である水酸化鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）が、極めて水に溶けにくいからである。表層水中で、溶存鉄の濃度が 0.3nM 以下になると、鉄による植物プランクトンの生産の制限が起こり始めるが、水酸化鉄の溶解度は、正確には決定されていないものの、無機的条件下では、それよりも遥かに低いと考えられている。実際、ほとんどの外洋表層で、溶存鉄の濃度は、0.2nM 以下である（[2]-Fig.2）。それ故、大陸からエアロゾルの形で海洋表層に供給される粒子状鉄も、そのままでは生物には利用できず、やがて大型粒子に吸着して、沈降除去されてしまう。つまり、エアロゾル由来の鉄が利用されるには、何らかの方法で溶ける必要がある。溶解のメカニズムとしては、(1)光による 3 価鉄の 2 価鉄への還元（2 価鉄は水に溶け易い）や、(2) 生物の作った溶存有機物とのリガンド形成など（[4]-Fig.4）が想定されて

いるが、これらのことは現在、研究途上の課題である。

このように粒子化しやすい元素は、一般に、大気や河川を経て海洋表層に供給されたあとは、水中ではたとえ一旦溶解しても、その後は、もっぱら粒子に吸着して沈降除去されるのみであるから、溶存態の分布は、鉛直的には、海洋表層で最も濃度が高く、下層へ行くほど濃度が低くなる（スキャベンジ型）分布の場合が多い（Mn、Al、Pb など）。しかし、溶存鉄の分布は、スキャベンジ型ではなく、通常の栄養塩型でもない、次のような特殊な分布を示す。(1) 表層で濃度が低く、下層に向かって濃度が増大し、水深 1000m 付近で濃度が極大に達する（[2]-Fig.2）(2) 深層水中の鉄の濃度は、太平洋でも大西洋でもほぼ同じレベルである（[2]-Fig.9b）。前者は、完全に栄養塩型元素の特徴であり、深層における粒子の分解によって鉄が再溶出していることを示すが、後者は、再溶出した鉄が、深層水中から再びスキャベンジされていることを意味している。通常の栄養塩であれば、深層大循環の下流域である「太平洋の深層」で、分解生成物の蓄積によって、濃度が極大を示すはずだからである（[2]-Fig.9a）。正に、この理由により、深層水の湧昇や対流で表層に主要栄養塩が豊富にもたらされる海域でも、それに見合うだけの鉄の不足によって植物プランクトンの生産が抑制される、という事態が生じているのである（HNLC 海域の発生）。

(2)の特徴は、同時に、深層水中での溶存鉄のスキャベンジングが、ある程度の濃度レベル（約 0.6nM）でストップしている事も意味している。その原因としては、深層水中に普遍的に存在する溶存有機物が、鉄のリガンドとなって、鉄の溶解度を高めている可能性が指摘されている。深層水中に存在する溶存有機物の多くは、極めて古いもの（ $^{14}\text{C}$  年齢・数千年）が多く、その多くは、河川から供給された陸起源有機物（腐植物質）であると考えられている。つまり、河川は、「海洋の鉄」に対して、(1) 溶存態鉄の直接大量注入、(2) 鉄のリガンドとしての腐植物質の供給、という 2 つの役割を果たしている可能性がある。

## 課題 1 - アムール川から海洋に供給される、溶存鉄と溶存有機物のフラックス

### 河口域での溶存鉄の運命 - コロイド状の鉄は、ほとんど河口域で沈積してしまう

河川からは、極めて濃度の高い溶存態の鉄が、海洋に放出されている（[3]-Table 3：レナ川の場合、600nM）。森林を背後に持つ河川水中での濃度は、深層水の鉄濃度（[2]-Fig.2：約 0.6nM）の 1000 倍にもなる。窒素の場合、河川水の海洋深層水に対する濃度比は、せいぜい 1 のオーダー（共に最大で数 10 $\mu\text{M}$ ）であるので、鉄における河川水の重要性は、際立っている。こうした高濃度の鉄の溶解を支えているのが、河川水に溶けている大量の腐植物質であると言われており、実際、アムール川の河川水の場合、レナ川と同様に、海洋（表層で約 100 $\mu\text{M}$ 、深層で約 50 $\mu\text{M}$ ）の約 10 倍（約 700 $\mu\text{M}$ ）の溶存有機炭素（ほぼ全てが、腐植物質）が含まれていると考えられる（[5]-Fig.6）。

しかし、これら河川起源の溶存鉄が、そのまま全て海洋の生物生産に使われ得るかと言うと、そうではない。実際には、そのほとんど（9 割以上）が、河川水が海水と混合する河口域で、粒子化して沈積してしまう（[3]-Fig.5, Table 4、[6]-Fig.4）。溶存鉄の粒子化と除去は、「ゾル状のコロイド粒子が塩分に触れて、電荷が中和され、不安定化して凝結・沈殿すること」によって生じる。つまり、河川水中の溶存鉄のほとんどは、実際には、完全な溶存態ではなく、微細粒子ともいえるコロイド状で存在しており、逆に完全な溶存態で存在する少数の溶存鉄（1 割程度）は、河口域で除去されることなく、海洋表層へ広がっていきと考えられている。同じ微量元素でも、このような性質を示すのは鉄だけであり、元素ごとに様々な異なる挙動を示す。一般に、河川水中の溶存鉄は、分子量の大きな画分に偏在し、溶存有機炭素の多くが、相対的に小さな分子量の画分に存在するのと、対照的分布を示す（[6]-Fig.4、[7]-Fig.2）。このことは、河口域に到達する溶存鉄（つまり、コロイド鉄）の大部分は、水酸化鉄そのもので構成されていることを示唆するが、実際には、それらコロイドも、腐植物質との錯体形成によって、安定化しているらしいことが指摘されている（[8]-Table 1）。

課題 2 - アムール川河口域に供給される溶存鉄のうち、河口域で凝結・除去される割合

課題 3 - アムール川における溶存鉄が含まれる画分の分子量分布、規定要因

河口に到達した河川水中の溶存鉄は、その多くが、河口域で凝結して堆積物に沈積していくが、溶存態のまま残った部分は、外洋表層水と混合して速やかに薄まると同時に、生物生産に利用されると考えられる。アムール川の場合、河口域には反時計回りの西岸境界流である東サハリン海流が流れており、溶存鉄は、効率的にオホーツク海表層を南部海域、更に北海道沿岸部へと輸送され得る。河川起源の溶存鉄濃度は極めて高いため、例え、河口域でその量が 1 割に減少しても、残りの部分だけで、オホーツク海表層の植物プランクトンの 1 年間の鉄要求量のかなりの部分を賄っている可能性もある。アムール川の流量は秋に増大し、一方、東サハリン海流は、冬季に流量が増すため、秋にアムール川から流出した溶存鉄が、冬季の間に南部海域に運ばれ、翌年の生物生産に使われているという可能性もある。

課題 4 - オホーツク海西部海域における表層水中の溶存鉄の分布、塩分との関係

課題 5 - オホーツク海における植物プランクトン生産に対する鉄の寄与

## 大陸棚からの鉄の再溶出 - 沈積した鉄にも、再生し生物に利用されるチャンスあり

河口域で凝結し沈積した鉄や、生物に取り込まれ粒子化して沈降した鉄は、そのままでは、半永久的に表層の植物プランクトンには利用されない。しかし海洋の底層において、鉄が、何らかの理由で再溶解すれば、再び水塊の鉛直混合や湧昇によって、表層の生物生産活動に利用される可能性が出てくる。近年、沿岸域では、堆積物の影響を受けた大陸棚底層水の表層への回帰によって、溶存鉄が表層にもたらされ、沿岸域の生物生産を増大させているという報告が成されている（[9]）。このことは、堆積物表層では、鉄の活発な再溶解が起きていることを示唆している。

大陸棚底層での粒子態鉄の再溶解は、次の2つのメカニズムによって起こると考えられる。(1) 沈降粒子有機物の分解、(2) 堆積物内での3価鉄の2価鉄への還元とその水柱への溶出。一般に、深層水で有機物が分解する時と同じように、大陸棚の底層でも、沈降粒子有機物の分解に伴って、溶存鉄が再生している（[10]-Fig.4）。また、大陸棚のように大量の有機物が堆積物表面に沈降してくる環境下では、有機物の分解のために酸素が消費され、堆積物表層直下において酸素は枯渇し、マンガンや鉄の還元が起きている。（アルミノケイ酸塩の結晶格子に閉じ込められた、生物地球化学的に不活性な鉄を除いて）3価鉄は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として固相に存在する（[11]-Fig.3）が、その還元生成物である2価鉄は、間隙水相を堆積物表層に向けて移動していく（[11]-Fig.2）。2価鉄の一部は堆積物表層で、再び酸化され、固相に戻るが、酸化層（ $\text{O}_2$ の存在する層）の薄い海底では、2価鉄の一部は、そのまま酸化される前に水柱に戻ることができる（[11]-Fig.5）。

しかし、こうしたプロセスで溶存態になった鉄も、海水中で酸素と触れることにより、再び3価鉄になり、速やかに粒子として、堆積物に戻っていく。この溶存鉄が、最終的に表層水に回帰するためには、3価鉄の溶解度を高める適切なリガンド（この場合は、溶存有機物からなる有機配位子）が必要である。そうしたリガンドは、植物プランクトンブルームのあとで発生する溶存有機物の放出などによって、生じる場合がある（[10]-Fig.7）。

オホーツク海の場合、まず、アムール川から供給された大量の溶存鉄が、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の形で、アムール川河口域、つまりオホーツク海の北西部大陸棚に堆積している可能性がある。そうした鉄は、アルミノケイ酸塩態の鉄と異なり、容易に還元・溶出される可能性のある鉄である。また、アムール川河口域は、オホーツク海の中でも最も生物生産量の多い海域であり、大量の有機物が海底に負荷され、堆積物表層直下は極めて還元的な、つまり $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の還元が起こりやすい状態にあると思われる。一方で、表層から沈降した植物プランクトンの遺骸から放出される溶存有機物や、冬季の鉛直混合で底層にもたらされる河川起源の溶存有機物は、底層水中で鉄のリガンドとして、溶存鉄の溶解度を高める働きをしているかも知れない。更に、オホーツク海の北西部大陸棚では、潮汐混合による海水の攪拌が活発に起こっており（[12]-Fig.3）こうした堆積物表層からの鉄の溶出や、その溶存有機物

との錯体形成が、促進されやすい場であると言える。

課題 6 - 北西部大陸棚の表層堆積物における固相の鉄の分布、鉄と Al の相違

課題 7 - 同・表層堆積物における間隙水中の 2 価鉄の鉛直分布と溶出フラックス

課題 8 - 北西部大陸棚の底層水中の溶存有機物の量・組成、溶存鉄の濃度・溶解度

中層を通した陸棚から外洋への鉄の輸送 - 陸棚起源の鉄は、外洋の生物にも利用される

大陸棚の堆積物から再溶出した鉄は、鉛直混合により直上の表層水に回帰し、その場の生物生産に寄与するだけではない。大陸棚や大陸斜面で溶出した鉄は、中層を水平輸送され、遠く外洋域の生物生産に影響を与えている可能性が指摘されている。一般に、溶存鉄の濃度は、沿岸域において高く、外洋へ行くに従って低くなるが、その減少率は、表層において大きく、中層では小さい。例えば、アラスカ沖では、沿岸表層の溶存鉄濃度は、わずか 16km 外洋へ出ただけで、 $1/e$  になるが、1000m 層の溶存鉄濃度は、 $1/e$  まで減少するのに、沿岸域から外洋へ 5000km かかる ([2]-Fig.7a,b)。これは、表層では植物プランクトンによって、沿岸起源の鉄は速やかに消費されるが、中層ではそうした消費者が居ないので、(溶解度を保障する有機リガンドが同行している限り)どこまでも輸送されるということを意味している。中層における沿岸から外洋への鉄の輸送は、粒子態の鉄においても認められ、鉄は懸濁物の形でも、ある程度まで遠く、運搬され得ることを示している ([2]-Fig.7c)。

近年、赤道太平洋の亜表層を東向きに流れる赤道潜流に、非常に高い濃度の鉄が存在していること ([13]-Fig.13、この場合は、溶存 + 粒子鉄)が発見され、その起源がニューギニア北方の大陸棚にあることが確認された ([13]-Fig.1)。赤道潜流は、広い太平洋を横断し、最終的に東部赤道太平洋で表層へ湧昇することから、このニューギニア北方の大陸棚起源の鉄は、HNLC 海域の一つである東部赤道太平洋への鉄の重要な供給源であることが示唆されている。

オホーツク海においても、北西部大陸棚を起源とする特徴的な中層水の流れが存在する。それは冬季の海水形成に伴うブライン水の排出によって生じる高密度陸棚水を起源とするものであり、大陸棚底層からサハリン東岸の中層に排出され、オホーツク海南部に広がった後、やがて千島列島のブツソル海峡を通過して太平洋に流出し、本州北東方の三陸沖で北太平洋中層水の形成に参加する水塊である。この水塊は、低温・高濁度の特徴を持ち、様々な懸濁・溶存物質を大陸棚から外洋中層に運び出す役割を果たしていることが分かっており ([12]-Fig.1,3)。実際、オホーツク起源の溶存有機炭素、中でも陸起源の溶存有機物が、

遠く北太平洋中央部の中層にまで運搬されていることが、溶存有機炭素の  $^{14}\text{C}$  年代測定 ([14]-Fig.1, [15]-Fig.1 & 5) や陸起源バイオマーカー有機物の分布 ([16]) から示唆されている。オホーツク海の北西部大陸棚を起源とする中層水が、アムール川起源の大量の溶存 (懸濁) 鉄を、オホーツク海南部から、更に北太平洋全域に運び出す役割を果たしているとすれば、アムール川からの物質流入は、単にオホーツク海北西部に留まらず、極めて広範囲の海域における生物生産力の維持・拡大に寄与している可能性がある。

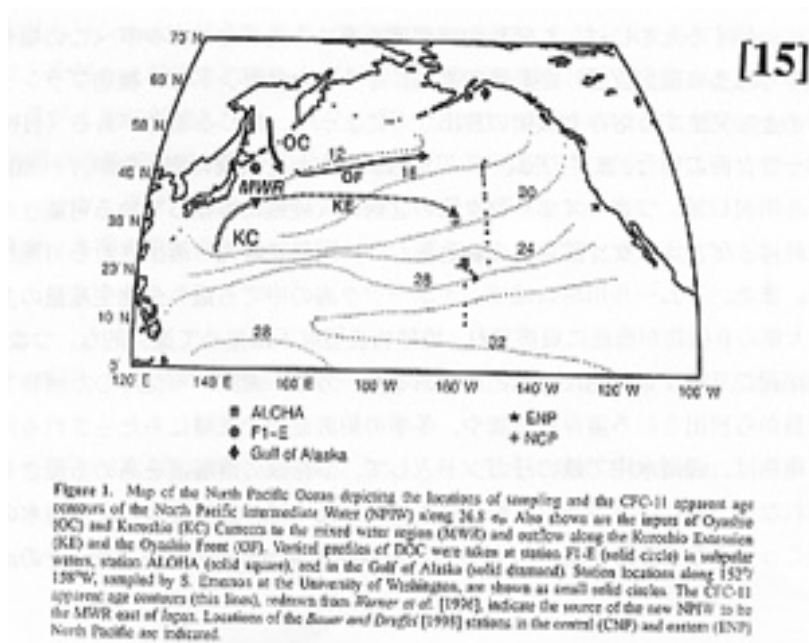
課題 9 - オホーツク海の中層における溶存 (懸濁) 鉄の濃度、溶存有機物との関係

課題 10 - オホーツク海から太平洋へ流出する溶存 (懸濁) 鉄のフラックス

#### 引用文献

- [1] Moore, J. K., S. C. Doney, D. M. Glover and I. Y. Fung (2002) Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **49**, 463-507.
- [2] Johnson, K. S., R. M. Gordon and K. H. Coale (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean. *Mar. Chem.*, **57**, 137-161.
- [3] Guieu, C., W-W. Huang, J.M. Martin and Y.Y. Yong (1996) Outflow of trace metal into the Laptev Sea by the Lena River. *Mar. Chem.*, **53**, 255-267.
- [4] Kuma, K., A. Katsumoto, H. Kawakami, F. Takatori and K. Matsunaga (1998) Spatial variability of Fe(III) hydroxide solubility in the water column of the northern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. I*, **45**, 91-113.
- [5] Nakatsuka, T., M. Toda, K. Kawamura and M. Wakatsuchi (2003) Dissolved and particulate organic carbon in the Sea of Okhotsk: their transport from continental shelf to ocean interior. *J. Geophys. Res.* (Submitted).
- [6] Dai, M-H. and J-M. Martin (1995) First data on trace metal level and behavior in two major Arctic river-estuarine system (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **131**, 127-141.
- [7] Pokrovsky, O. S. and J. Schott (2002) Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chem. Geol.*, **190**, 141-179.
- [8] Kuma, K., A. Katsumoto, J. Nishioka and K. Matsunaga (1998) Size-fractionated iron concentrations and Fe(III) hydroxide solubilities in various coastal waters. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **47**, 275-283.

- [9] Johnson, K. S., F. P. Chavez and G. E. Friederich (1999) Continental shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature*, **398**, 697-700.
- [10] Kuma, K., A. Katsumoto, N. Shiga, T. Sawabe and K. Matsunaga (2000) Variation of size-fractionated Fe concentrations and Fe(III) hydroxide solubilities during a spring phytoplankton bloom in Funka Bay (Japan). *Mar. Chem.*, **71**, 111-123.
- [11] Wang, Y. and P. V. Cappellen (1996) A multiple reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2993-3014.
- [12] Nakatsuka, T., C. Yoshikawa, M. Toda, K. Kawamura and M. Wakatsuchi (2002) An extremely turbid intermediate water in the Sea of Okhotsk: Implication for the transport of particulate organic matter in a seasonally ice-bound sea. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1029/2001GL014029.
- [13] Mackey, D. J., J. E. O'Sullivan and R. J. Watson (2002) Iron in the western Pacific: a riverine or hydrothermal source for iron in the Equatorial Undercurrent ? *Deep-Sea Res. I*, **49**, 877-893.
- [14] Bauer, J. E. and E. R. M. Druffel (1998) Ocean margins as a significant source of organic matter to the deep ocean. *Nature*, **392**, 482-485.
- [15] Hansell, D. A., C. A. Carlson and Y. Suzuki (2002) Dissolved organic carbon export with North Pacific Intermediate Water formation. *Global Biogeochem. Cycles*, **16**, 10.1029/2000GB001361.
- [16] Hernes, P. J. and R. Benner (2002) Transport and diagenesis of dissolved and particulate terrigenous organic matter in the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. I.*, **49**, 2119-2132.





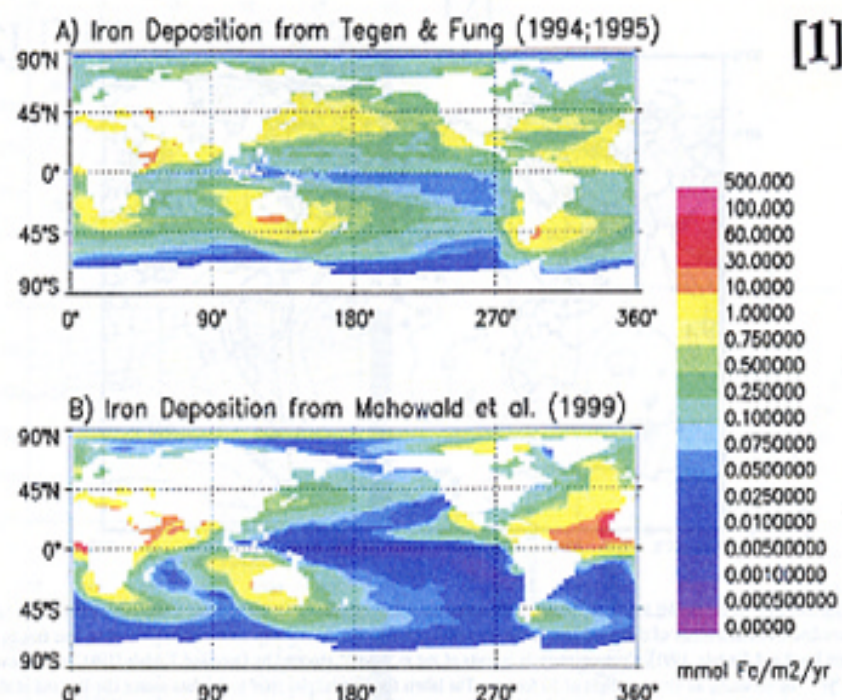


Fig. 1. Annual atmospheric iron input to the oceans estimated from two modeling studies of dust transport and deposition (A) iron deposition from Tegen and Fung (1994, 1995) and (B) Mahowald et al. (1999). Dust was assumed to be 3.5% iron by weight (see text for details).

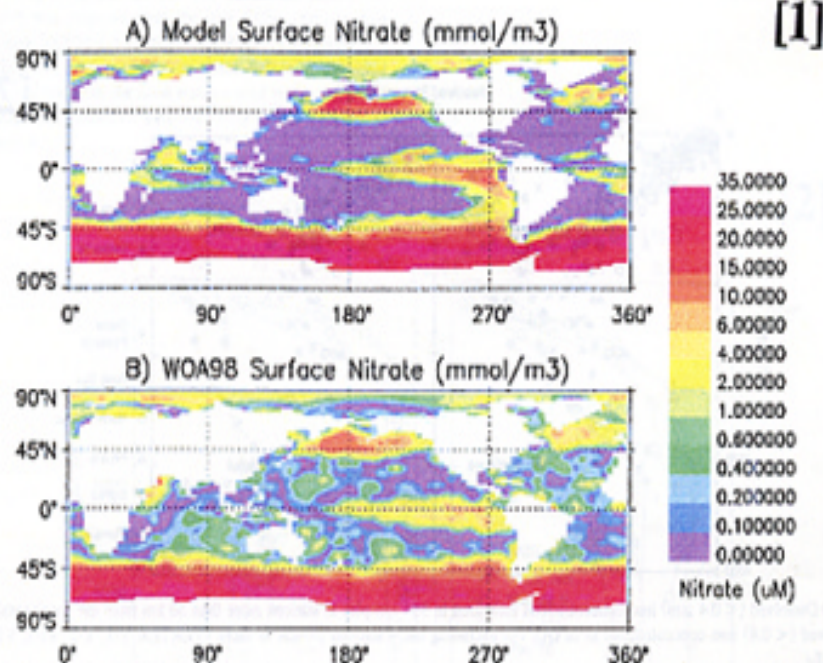


Fig. 3. Model estimates of surface mixed-layer nitrate concentrations during summer months (in each hemisphere) compared with the summer season nitrate data from the World Ocean Atlas 1998 (Conkright et al., 1998). (A) Model surface nitrate (mmol/m<sup>3</sup>). (B) WOA98 surface nitrate (mmol/m<sup>3</sup>).

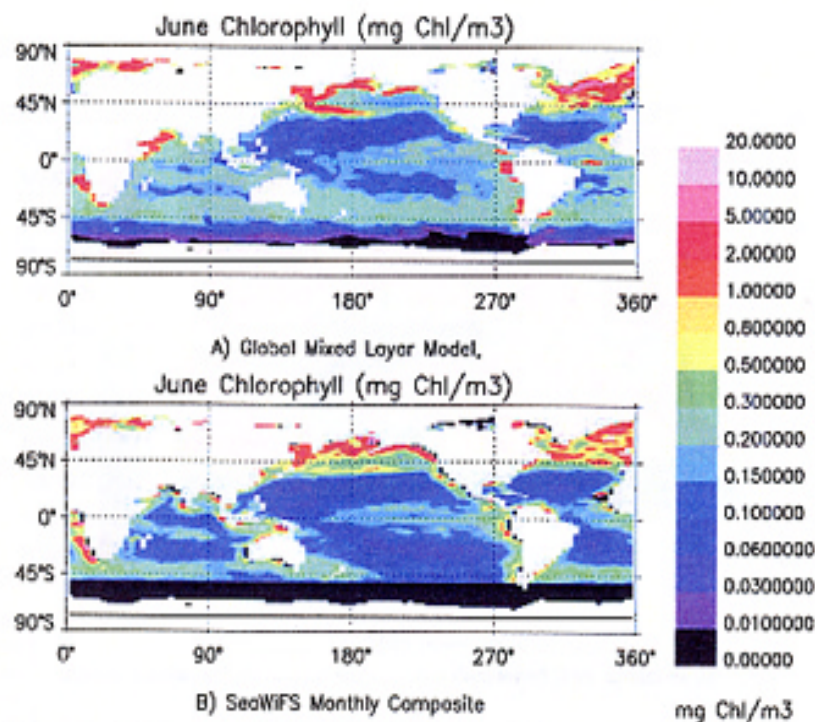


Fig. 4. Surface chlorophyll concentrations (mg chl/m<sup>3</sup>) for the month of June from the ecosystem model (top panel) compared with satellite-derived estimates for June 1999 from SeaWiFS (bottom panel). (A) Global mixed-layer model. (B) SeaWiFS monthly composite.

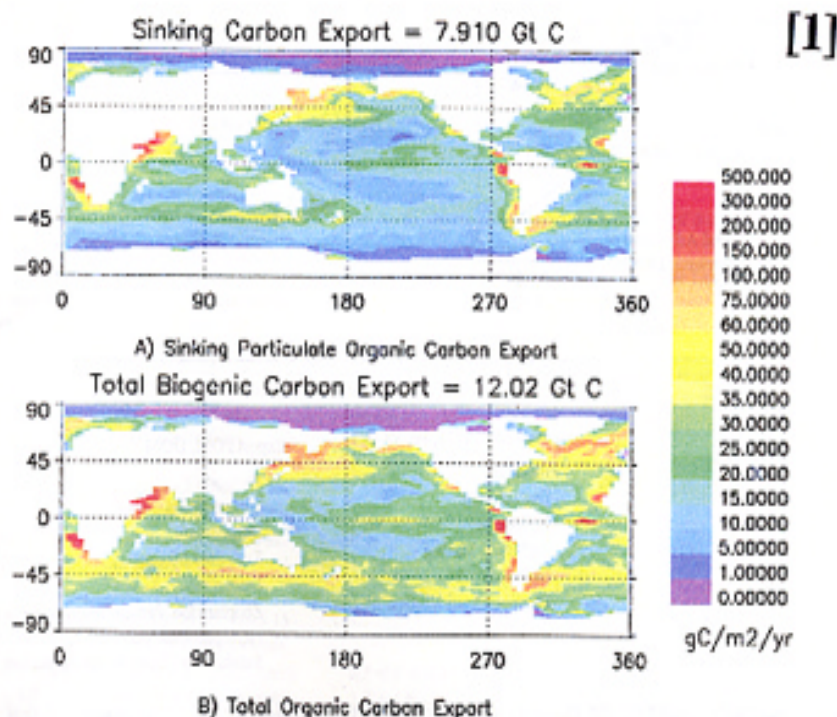


Fig. 7. The ecosystem model estimated annual export of biogenic carbon from the surface mixed layer (A, within the sinking detrital pool) and total biogenic carbon export (B). Total export is the sum of the sinking flux plus the export of biogenic carbon due to turbulent mixing at the base of the mixed layer and detrainment.



[1]

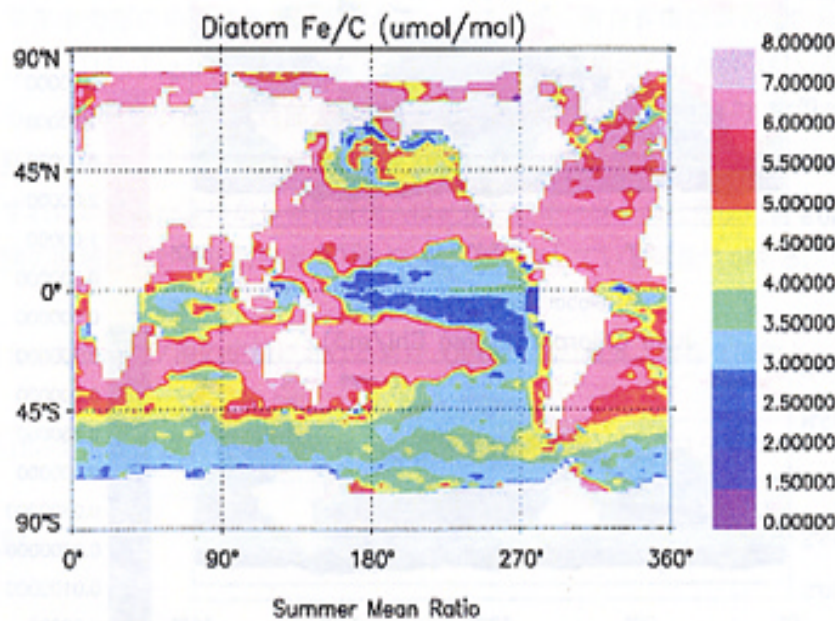


Fig. 9. Mean cellular Fe/C ( $\mu\text{mol/mol}$ ) ratios for the diatoms during summer months.

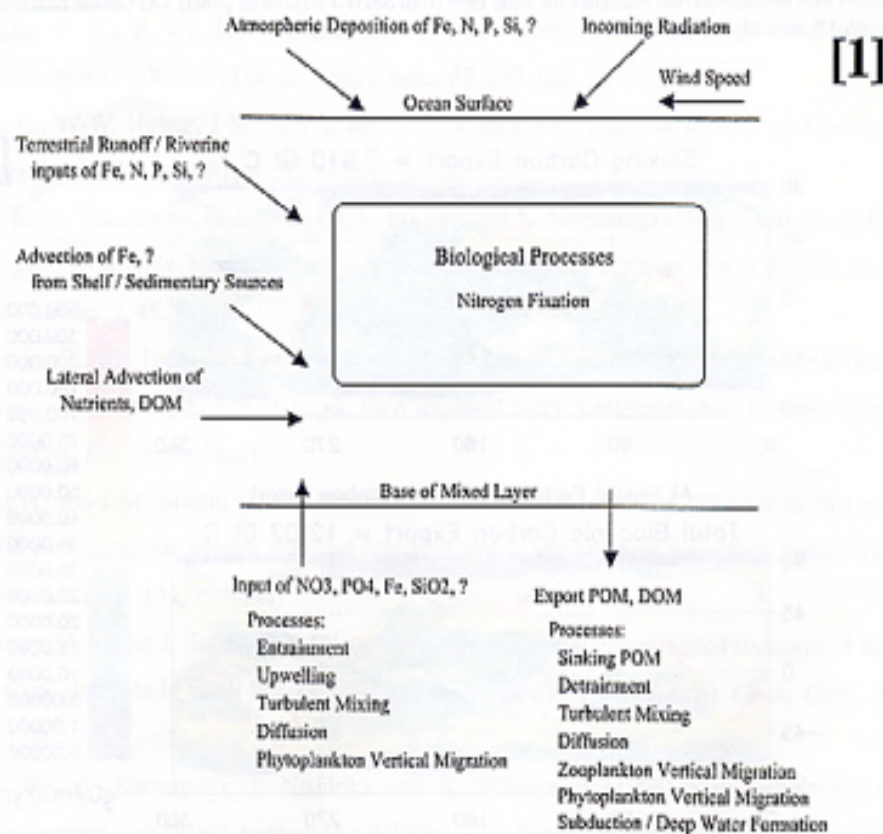


Fig. 15. A schematic depicting the multiple controls on export production in the global ocean and describing the multiple modes of carbon export.

[2]

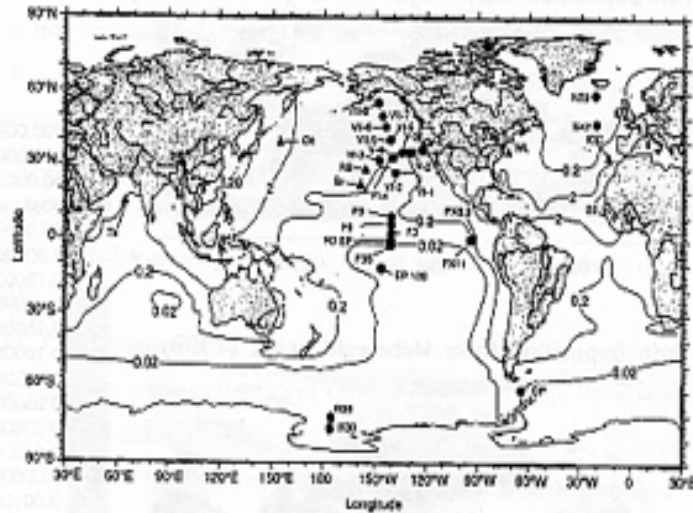


Fig. 1. Station locations where the MLML Trace Metals Laboratory has measured iron (solid circles) and where other laboratories have also measured consistent concentrations of dissolved iron (solid triangles). Also shown on the map are contours of oceanic iron flux to the sea surface (from Duce and Tindale, 1991). Contour intervals in units of  $\text{mg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  reported by Duce and Tindale (1991) were converted to  $\text{g mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  by assuming an atomic weight of 56 for iron. The labels for the triangles refer to the data source (Be-Boulond et al., 1994; RE-Rae and Ireland, 1995; WL-Wu and Luther (1994); IOC-Landing et al., 1995; Ob-Ogata et al., 1993; Ta-Takeda et al., 1995). The labels for the circles refer to the MLML Trace Metals lab station designation: Roman numerals refer to VERTEX cruise number and station, F refers to FeLine stations, EP to JOGFS BqPoc stations, PX to Plumfix stations, R to Ross Sea stations, DP to Drake Passage stations and N to JOGFS NABE stations.

[2]

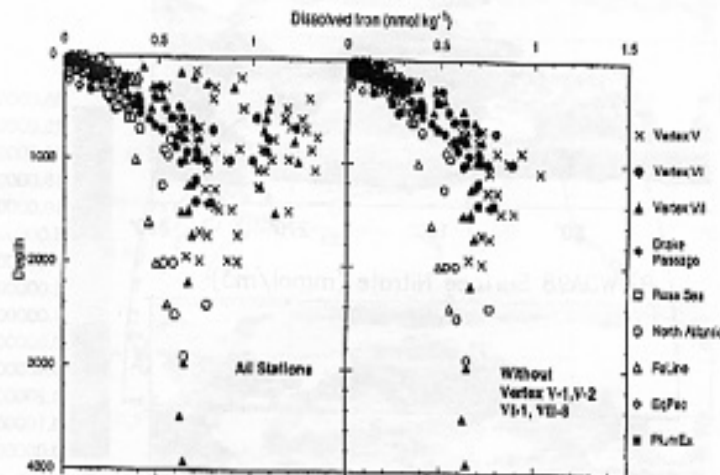


Fig. 2. (A) Dissolved ( $< 0.4 \mu\text{m}$ ) iron concentrations measured in 354 samples at stations more than 50 km from the continental coastline. (B) Dissolved ( $< 0.4 \mu\text{m}$ ) iron concentrations as in (A), but excluding the 4 stations closest to shore (VERTEX V-1, V-2, VI-1, VI-8) in the North Pacific.

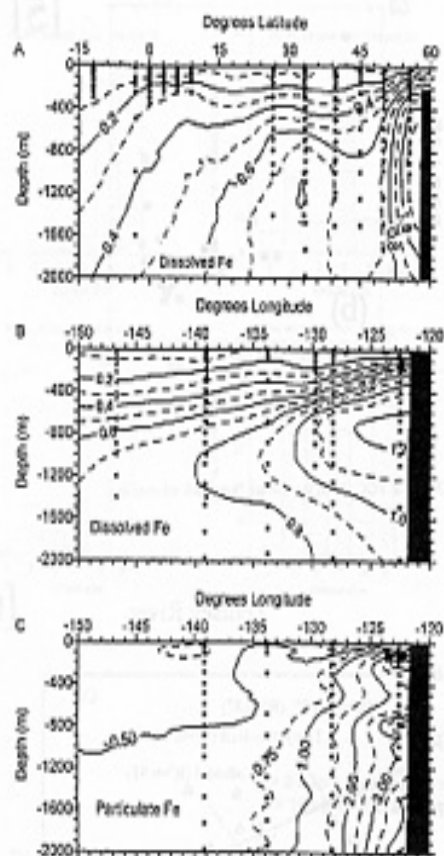


Fig. 7. Dissolved iron in a meridional section (a) near 140°W from 12°S to 55°N and a zonal (b) section near 33°N from 122.5°W to 146.7°W. A zonal section of particulate iron (c) near 33°N from 122.5°W to 140°W is also shown. The meridional section for dissolved iron was prepared from the four EqlPac stations, five FeLine stations, VERTEX V Station 4, VERTEX VI Stations 2–3 and VERTEX VII, Stations 5–8. The zonal section of dissolved iron was constructed from the same stations used in Fig. 6b, while the VERTEX V, Stations 1–4 were used to construct the particulate iron section.

[2]

[2]

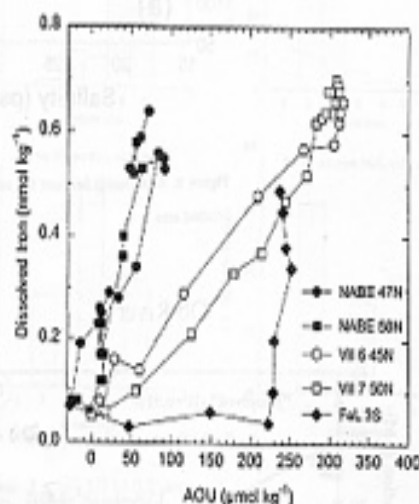


Fig. 8. Dissolved iron plotted versus apparent oxygen utilization (AOU) at NABE 47°N and 59°N stations, VERTEX VII Stations 6 and 7 and the FeLine 35°S station.

[2]

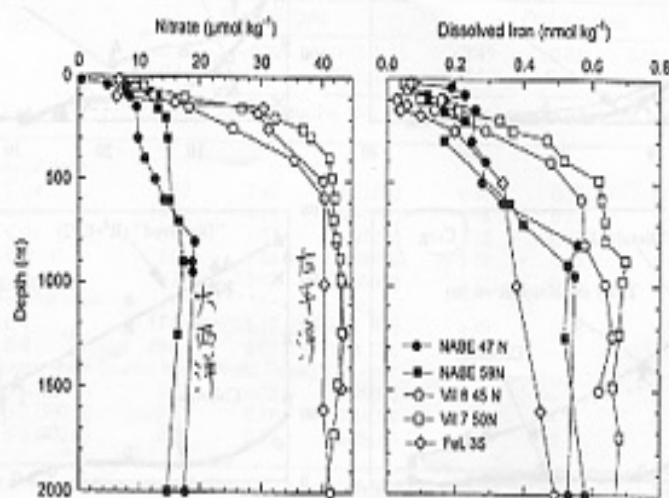


Fig. 9. Nitrate (a) and dissolved iron (b) versus depth at the same stations used in Fig. 8.

[3]

Table 3

Total dissolved concentrations in the Lena River and in some other world rivers

	Lena	Changjiang	Huanghe	Mississippi	Amazon	St Lawrence	Rhone
Cu	$13.8 \pm 1.6$	27	12	23	24	40	35
Ni	$4.4 \pm 0.1$	2.5		23	5		27
Cd	$0.054 \pm 0.047$	0.033	0.03	0.12	0.06	1	0.27
Fe	$642 \pm 208$	10		30	173-1270		232
Pb	$0.2 \pm 0.3$	0.25	0.18	0.48			0.42
Zn	$1.2 \pm 1.0$	0.6-1.2		2.9	0.3-3.7		20
Discharge *	525	1063	49	580	7245	337	340

Changjiang: Elbaz-Poulichet et al., 1987; Edmond et al., 1985; Shiller and Boyle, 1987.

Huanghe: Huang et al., 1988; Elbaz-Poulichet, 1988.

Mississippi: Trefry et al., 1985; Trefry et al., 1986; Shiller and Boyle, 1987.

Amazon: Boyle et al., 1982; Edmond et al., 1985.

St Lawrence: GESAMP, 1987.

Rhone: Elbaz-Poulichet et al., in press; Guieu et al., 1993.

\* Liquid discharge,  $\text{km}^3 \text{yr}^{-1}$ ; Berner and Berner, 1987.

[3]

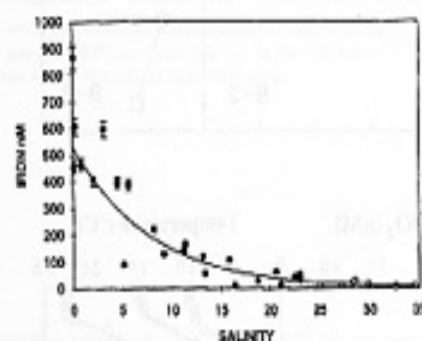


Fig. 5. Iron-salinity.

[3]

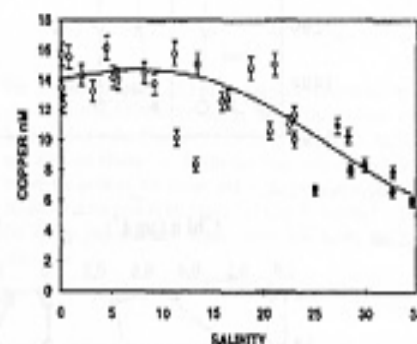


Fig. 9. Copper-salinity.

[3]

Table 4

Evolution of the dissolved concentrations from fresh water to the Arctic waters. Calculation of the outflow of dissolved trace metals into the Laptev Sea

	Fresh water total dissolved concentration, nM	Evolution of the dissolved concentrations in the mixing zone	Effective total dissolved concentration (C), nM	Dissolved flux (F) from the Lena River to the Arctic Ocean, t/y		
				min	max	average
Cu	$13.8 \pm 1.6$	mobilization from SPM increases 1.5 times the concentrations	20	50	2950	667
Ni	$4.4 \pm 0.2$	mobilization from SPM increases 3 times the concentrations	12	30	1630	370
Cd	$0.054 \pm 0.047$	mobilization from SPM increases 6 times the concentrations	0.3	1.30	80	20
Fe	$642 \pm 208$	coagulation decreases 15 times the concentrations	47	110	6510	1470
Pb	$0.2 < C < 0.3$	conc. Lena = conc. Arctic	$0.2 < C < 0.3$	$1.6 < F < 2.4$	$95 < F < 145$	$22 < F < 33$
Zn	$1.2 \pm 1.0$	mixing with Arctic water with higher concentrations	$1.2 \pm 1.0$	10	580	130

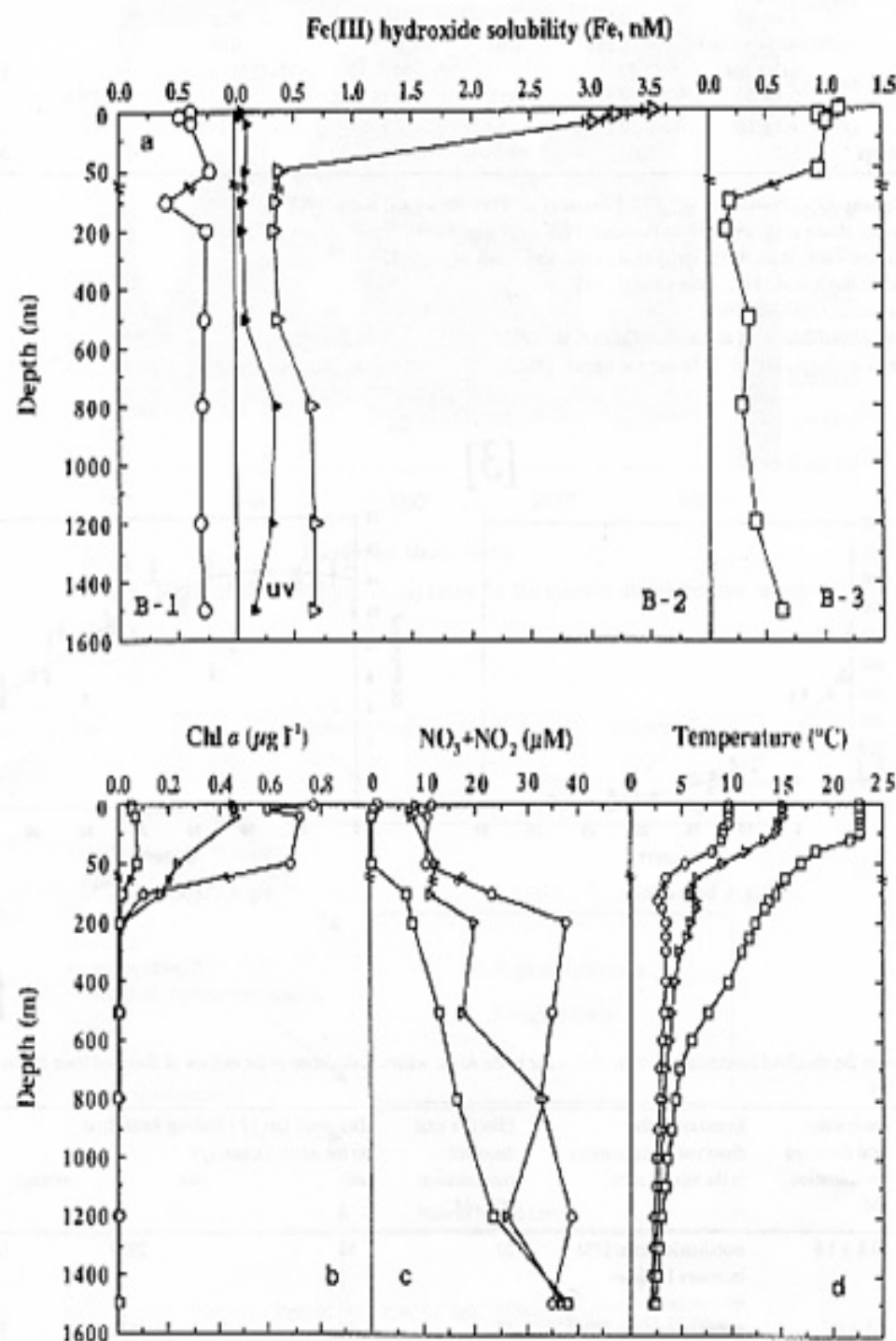
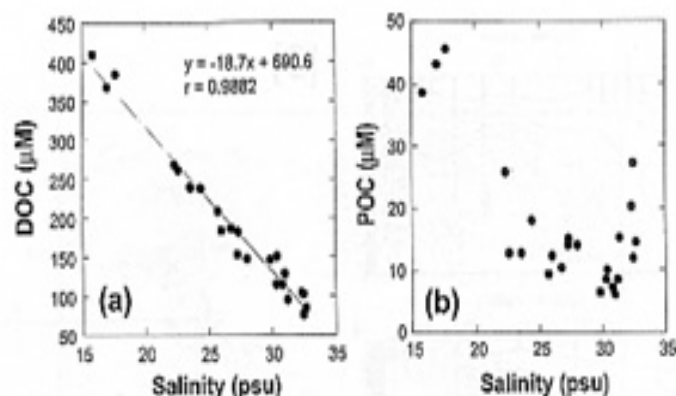


Fig. 4. Vertical profiles of Fe(III) hydroxide solubility (a), Chlorophyll *a* concentration (b), nitrate + nitrite concentration (c) and temperature (d) at stations B-1 (○), B-2 (△) (UV-irradiated seawater at each depth - ▲) and B-3 (□) along 175° 30' E longitude. Error bars on the solubility represent  $\pm 1$  SD, estimated from the precision for Fe(III) hydroxide solubility measurement, where errors are larger than the symbol.



[5]

Figure 6. Relationship between the salinity and the DOC (a) & POC (b) in the surface layer (0-5 m) over the studied area.

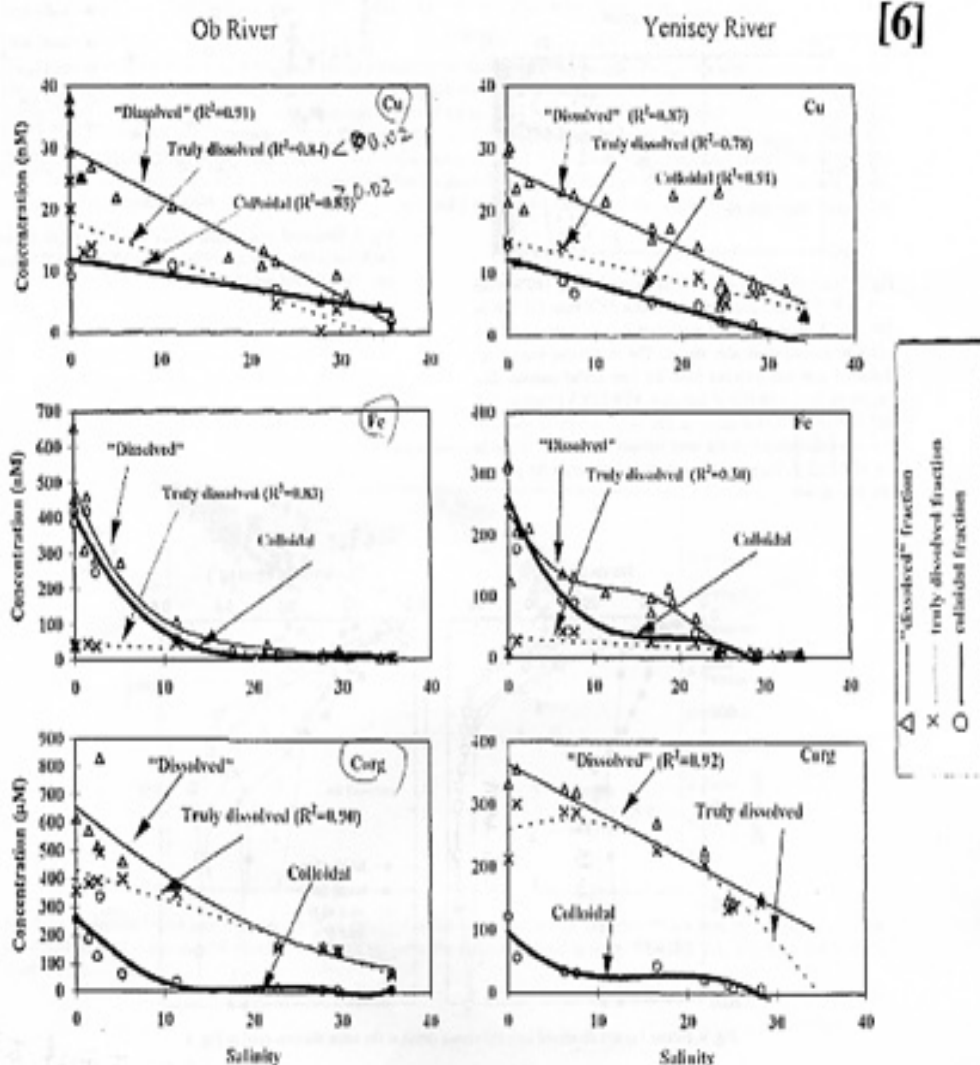


Fig. 4. Trace metal fraction concentrations as a function of salinity in the Ob and Yenisey estuaries. The curve fitting was processed with the microprogram Excel 5.0. Most of the correlation coefficients are  $> 0.7$ , with a confidence level of  $> 99.99\%$ .



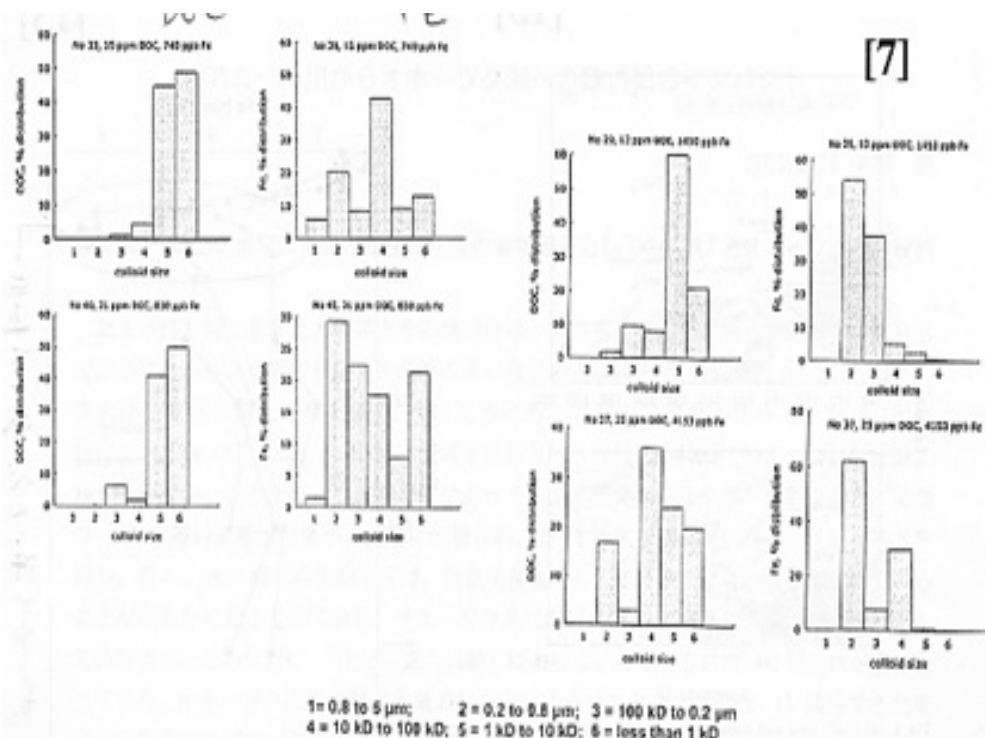


Fig. 2. The OC and Fe distribution among filtrates of various pore size. Concentrations reported on the top of figures were measured in 5 µm filtrates. Note the important difference between Fe and OC distribution for a given river. This strongly suggest the existence of two colloidal pools.

TABLE 1. Iron data in coastal, estuarine, oceanic waters (non-UV- and UV-irradiated)

	Non-UV-irradiated			UV-irradiated		
	Pore size (µm)			Pore size (µm)		
	<0.45	<0.025	0.025-0.45	<0.45	<0.025	0.025-0.45
	[Fe]d+c	[Fe]d	[Fe]c (%)	[Fe]d+c	[Fe]d	[Fe]c
Iron concentration (Fe, nM)						
<b>Coastal water</b>						
C-1a	6.63	2.40	4.23(64)	0.46	0.35	0.11
C-1b	10.8	4.13	6.67(62)	1.18	0.27	0.91
C-1c	3.54	1.57	1.97(56)	1.13	0.78	0.35
C-2	7.28	2.60	4.68(63)	1.76	0.80	0.96
C-3	5.27	1.72	3.55(67)	0.92	0.56	0.36
<b>Estuarine water</b>						
E-1	17.6	1.10	16.4 (93)	5.29	0.58	4.71
E-2	20.8	2.01	18.8 (90)	—	—	—
<b>Oceanic water (eastern North Pacific Ocean)</b>						
O-1 (200 m)	0.37	0.32	0.05(14)	—	—	—
O-2 (500 m)	0.31	0.28	0.03(10)	—	—	—
O-3 (800 m)	0.30	0.34	0.05(13)	—	—	—

\* Dissolved iron concentration (<0.025-µm fraction)-[Fe]d; 0.45-µm-filtered iron concentration (<0.45-µm fraction)-[Fe]d+c; † Colloidal iron concentration (0.025-0.45-µm fraction)-[Fe]c.

[8]

[10]

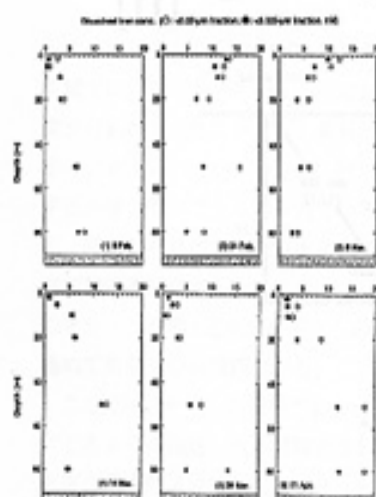


Fig. 4. Vertical distributions of size-fractionated Fe concentrations ( $< 0.22 \mu\text{m}$  and  $< 0.025 \mu\text{m}$ ) on 6 Feb. (1), 24 Feb. (2), 9 Mar. (3), 14 Mar. (4), 29 Mar. (5), 21 Apr. (6) in 1995.

[10]

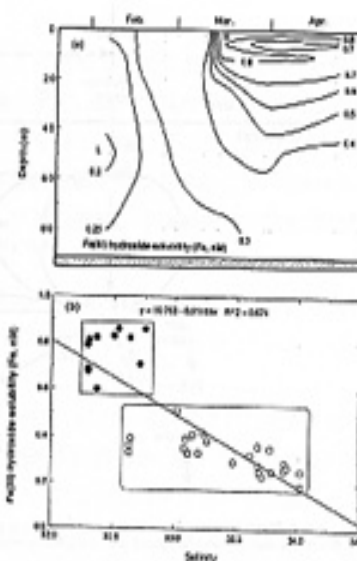
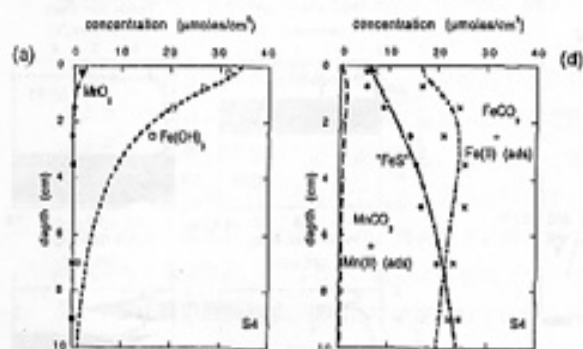


Fig. 7. Vertical section of Fe(III) hydroxide solubilities (a) and plot of Fe(III) solubilities vs. salinity (●: Fe(III) solubility values in the surface water (depths of 2–20 m) at the peak of the bloom and after the bloom; ○: Fe(III) solubility values in all depths before the peak of the bloom and in deeper waters (depths of 50–80 m) at the peak of the bloom and after the bloom) (b) during the spring phytoplankton bloom. Solid line shows the linear regression.

FIG. 3. Solid Fe and Mn species at sites S4, S6, and S9. The solid lines represent model-calculated distributions; the symbols are data from Canfield et al. (1993a,b). The solid concentrations are expressed per unit volume total sediment.



[11]

[11]

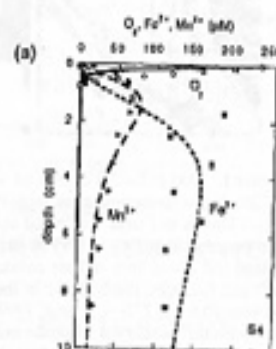


FIG. 2. Postwater chemistry at sites S4, S6, and S9. The solid lines represent model-calculated distributions; the symbols are data from Canfield et al. (1993a,b).

(a)

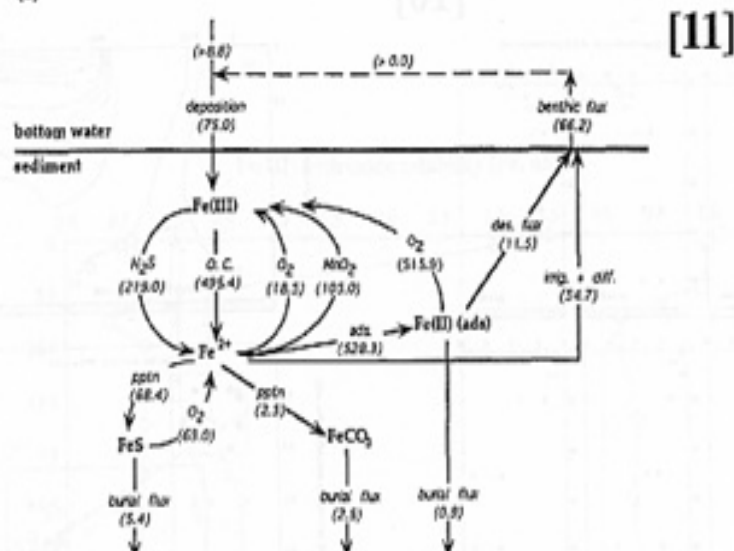


FIG. 5. Steady state budgets of reactive Fe and Mn at site S4. The numbers on the figure are the model-calculated fluxes and reaction rates integrated over the entire sediment column. All units are in  $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$ .

[12]

[12]



Figure 1. Map of the Sea of Okhotsk with the locations of CTD/turbidity measurements in Sept. 1999 and Jun. 2000 (small crosses and large circles and square) and sediment trap moorings from 1998 to 1999 (reversed triangles). Thick dashed and dotted lines indicate contour lines of turbidity (1.0 and 0.1 ppt, respectively) in the layers of density between 26.8 and 27.0  $\sigma_t$  in Sept. 1999. A thick solid line represents the boundary at which the maximum density in a water column reaches 26.8  $\sigma_t$  in Sept. 1999. Arrows in the small figure show the pattern of surface water currents. Profiles at large circles (Sept. 1999) and square (Jun. 2000) are presented in Figures 2 and 3.

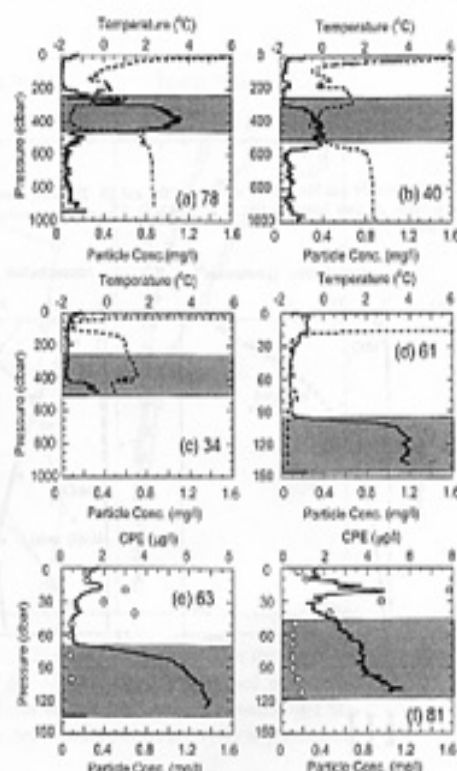


Figure 3. Profiles of particle concentration (solid line), water temperature (dashed line), concentration of chloroplast pigment equivalent (Chl *a* + Phaeopigment) (open circle) at stations 78 (a), 40 (b), 34 (c), 61 (d), 63 (e) in Sept. 1999, and 81 (f) in Jun. 2000. Shaded zones correspond to the layers of density between 26.8 and 27.0  $\sigma_t$ . Thick solid bars show the position of water bottom.

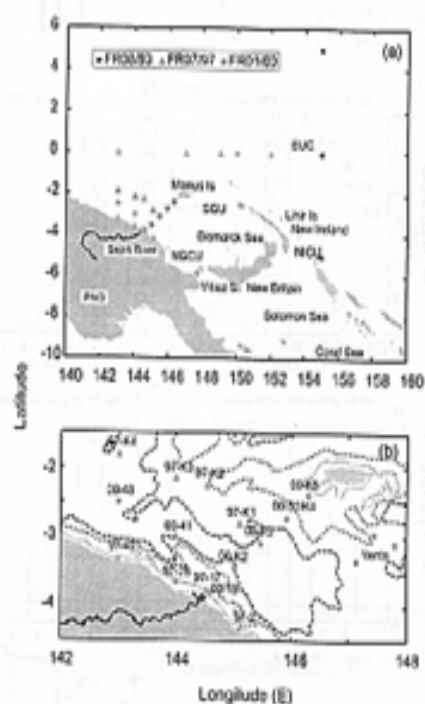


Fig. 1. (a) Study area and station locations. The major sub-surface current systems are the Equatorial Undercurrent (EUC), New Guinea Coastal Undercurrent (NGCU), St Georges Undercurrent (SGU) and the New Island Coastal Undercurrent (NICU) and are indicated schematically (the NGCU may cross the equator before joining the EUC west of 140°E). (b) Location of vents and stations in the Bismarck Sea. The first two digits give the year of the cruise and the additional digits refer to the cast number. A keel line hydrocast has the prefix 'K'. Depth contours are shown at 200 m (—), 1000 m (---) and 2000 m (— · —).

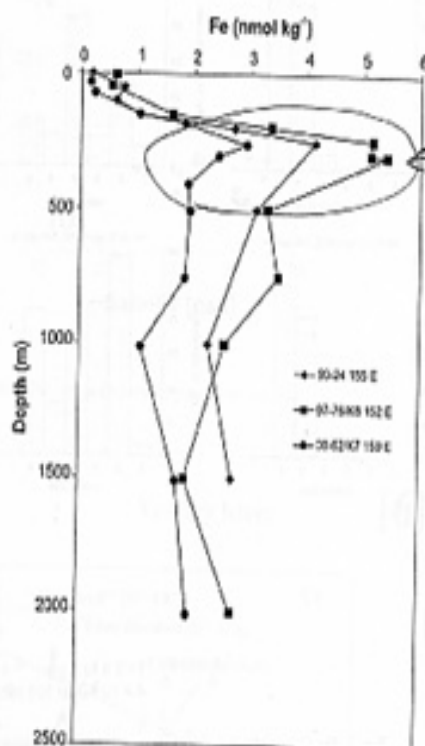


Fig. 13. Depth profiles of  $Fe_{110}$  on the equator during FR08/93 at 155°E (♦), FR07/97 at 152°E (■), and FR01/98 at 153°E (●).

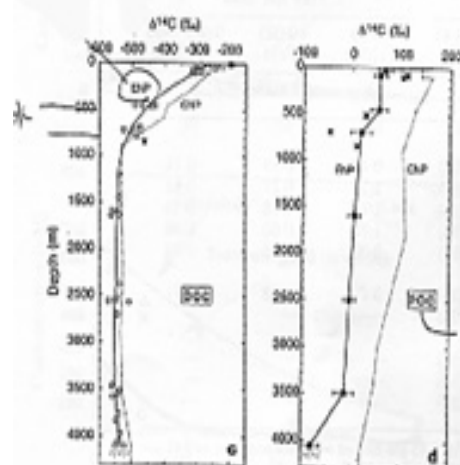


Figure 1  $\Delta^{14}C$  values of DOC and POC in North Atlantic and North Pacific waters.

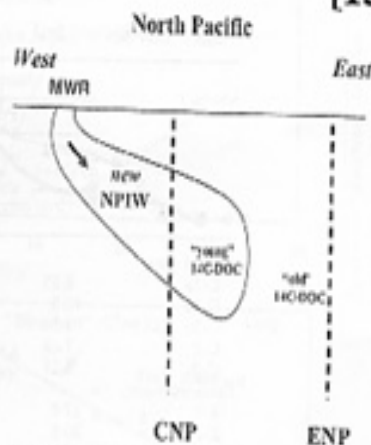


Figure 5. Schematic of the model proposed here to explain the  $^{14}C$ -DOC gradients reported by Bauer and Druffel [1998] at intermediate depth in the North Pacific, between the central North Pacific (CNP) and the eastern North Pacific (ENP). New NPIW forms in the MWR east of Japan, moving by isopycnal advection and mixing into the CNP. 'Young' DOC is introduced to intermediate depths of the CNP by this process. The ENP is bathed in older water (i.e., greater elapsed time since ventilation), with commensurately 'older' DOC. The dashed vertical lines indicate the water masses that would be sampled at the CNP and ENP sites of Bauer and Druffel [1998].